

Fe-36%Ni合金の熱間加工性に及ぼすBの影響

津田 正臣*・根本 力男*²

Effect of B on Hot Workability of Fe-36%Ni Alloy

Masaomi TSUDA and Rikio NEMOTO

Synopsis : Effect of B addition on hot workability of Fe-36%Ni alloy has been studied by means of hot tensile tests, micro hardness tests and physical analyses of fractured surface. Addition of 0.002~0.004%B was effective on improving hot workability as well as preventing slightly grain boundary oxidation. It was clarified by Auger Electron spectrometer that hot workability was greatly affected by S segregation at grain boundaries, which could be decreased by segregation of B. From the view of diffusion of B and S, grain boundary cohesion by B segregation and grain boundary oxidation, the mechanism of improvement in hot workability of Fe-36%Ni alloys by B addition has been discussed.

Key words : invar alloy ; hot workability ; segregation ; B ; S ; Auger Electron spectrometer ; grain boundary ; diffusion ; grain boundary cohesion ; oxidation.

1. 緒言

Fe-高Ni合金はオーステナイト単相として凝固するため、種々の不純物元素の偏析が大きく、かつ粗大な柱状晶を形成しやすい。このため熱間加工時に粒界割れが発生しやすく、鋼塊鍛造時の割れ、あるいは熱間圧延時の面割れ、耳割れ等が発生しやすく、歩留まり低下が大きく、製造技術上の重要な改善点となっている。

一般に熱間加工性に対し、もっとも悪い影響を及ぼす元素としてはSがよく知られており¹⁾²⁾、高温における割れ発生に対するSの影響については、多くの説明がなされている。すなわち、S濃度の高い最終凝固部では融点が下がるため、凝固過程で生ずる熱応力により、開口したり³⁾⁴⁾、あるいは、大量に生成したMnSなどの硫化物界面に、熱応力などによりボイドが形成され、それが合体し、亀裂が進展する^{4)~7)}。さらにはSが結晶粒界に偏析し、粒界の原子結合力が低下し粒界面が剥離する⁵⁾⁶⁾等の説明がなされている。これらのSの悪影響を除去するため、Ca, Mg, 希土類元素、あるいはZrなどの脱酸・脱硫能力の高い元素を適量添加し、精錬過程および凝固後の過程において、S元素の除去あるいは固定により、粒界への偏析および析出物形成を抑制し、熱間加工性を改善する方法がよく知られている^{8)~12)}。それらの機構については、最近の分析技術の進歩により、粒界における元素の挙動が明確にされつつあり、Ni基超合金などではHf, Ca, Mgなどを添加した場合に粒界のSが著しく減少することが報告されている¹¹⁾¹²⁾。またBについては熱間加工性を改善する元素であることがオーステナイトステンレス鋼、2

相ステンレス鋼などの多くの合金で報告されており^{13)~15)}、その機構も次第に明らかになりつつある¹⁵⁾。しかしSの熱間加工性に対する悪影響がそれらのステンレス鋼よりも、もっと顕著に表れるFe-高Ni合金においては、Bの熱間加工性に対する効果についての報告はほとんど無く、Bがどの程度有効であるかについてはほとんど知られていない。

そこで本研究では、Fe-36%Ni合金(以下36Ni合金と称す)の熱間加工性に対し、B量を変化させた場合の熱間加工性の変化を高速熱間引張試験による絞り値で評価し、Bの有効性を知るとともに、その機構について、粒界硬さ、高温における粒界酸化およびオーグエ分析による破面分析による粒界の不純物元素の観察結果をもとに解析を行った。

2. 実験方法

供試材は36Ni合金を基本組成とした実験室溶解材であり、その化学成分をTable 1に示す。

実験室溶解は大気誘導炉にて行い、10kg鋼塊を铸造し、

Table 1. Chemical compositions of Fe-36%Ni alloys used (mass%).

No	C	Si	Mn	P	S	Ni	B	H(ppm)	O(ppm)
1	0.003	0.07	0.48	0.004	0.003	35.90	0.0000	1.8	29
2	0.002	0.08	0.47	0.004	0.003	35.99	0.0012	1.5	33
3	0.002	0.09	0.48	0.004	0.003	35.89	0.0026	1.3	41
4	0.003	0.10	0.48	0.005	0.003	35.81	0.0040	1.9	26
5	0.002	0.09	0.47	0.004	0.004	35.92	0.0078	2.4	22
6	0.002	0.08	0.46	0.004	0.003	35.91	0.0095	1.9	30
7	0.002	0.10	0.48	0.004	0.003	35.87	0.0118	2.0	46
8	0.003	0.07	0.49	0.004	0.003	35.79	0.0152	1.8	21

平成6年1月7日受付 平成6年5月13日受理 (Received on Jan. 7, 1994; Accepted on May 13, 1994)

* 日本冶金工業(株)企画室 (Corporate Planning Department, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., 1-5-8 kyōbashi Tyūō-ku Tokyo 104)

* 2日本冶金工業(株)研究開発本部 (Research and Development Division, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

柱状晶成長方向に直角になるよう、引張試験片(寸法: $5\phi \times 80\text{mm}$)を採取した。熱間引張試験装置は高周波誘導加熱方式による超高温引張試験機サーメックマスターZ(富士電波(株)製)を用いた。各試験片を大気中で 1250°C で1分均熱後、試験温度まで冷却し、1分保持後引張試験を行った。加熱・冷却速度は $50^\circ\text{C}/\text{sec}$ とし、また平均歪速度は 5 s^{-1} である。引張破断後加熱を止め、空冷とした。また熱間延性に対する雰囲気の効果を検討するため、一部のものについてArガス中での引張試験も行った。光学顕微鏡組織は柱状晶成長方向に対し、平行断面ならびに直角断面を、王水、ステッド氏液を用いエッチングし、適宜観察した。

結晶粒界の硬さについては、エッチング後、2つのビッカース圧痕の中間に、結晶粒界がくるようマイクロビッカースにて 200g の荷重で圧痕をつけ、ダイヤモンドペーストにて、ビッカース圧痕が残り、かつ粒界が消失する程度の軽度の研磨を行った。次いで再びマイクロビッカースにて先のビッカース圧痕の中間点の硬さを荷重 10g にて20秒負荷により測定した。これを再度エッチングし、荷重 10g の圧痕が粒界と一致しているものだけを粒界の硬さとして採用した。このようにして粒界硬さとして20点測定した。

オージェ分析用試料は以下のような手順にて作製した。 $3\text{mm}\phi$ 試験片を用い、超高温引張試験機により、 $1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ の真空中で 1250°C 1分均熱後、 950°C 1分保持後、 950°C で引張りを行い、破断後直ちに、アルゴンガスを噴射し急冷した。次いで試験片を、大気中に取り出し、オージェ分析機器内に移し分析を行った。オージェ分析は表面サーベイ分析時では、電圧 3 kV 、電流 $190\mu\text{A}$ 、深さ方向分析時のイオンガンは電圧 1 kV 、電流 25mA である。

3. 実験結果

3.1 熱間延性挙動

Fig. 1にB量をパラメータとした36Ni合金の大気中での熱

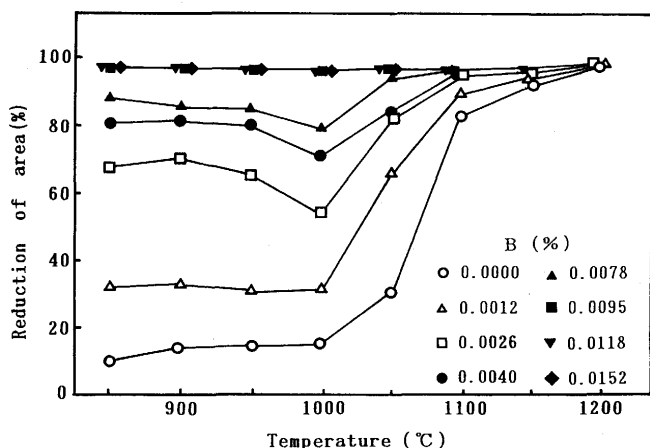


Fig. 1. Effect of B on the hot ductility of Fe-36%Ni alloys.

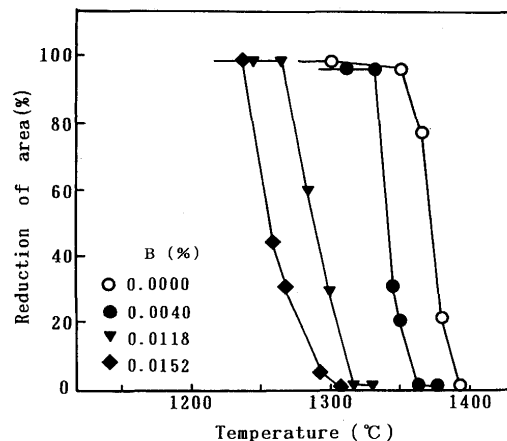


Fig. 2. Effect of B on the nil ductility temperature of Fe-36%Ni alloys.

間加工性試験の結果を示す。 1100°C から 1200°C まではB含有量にかかわらず、ほぼ80%以上の絞り値を有し、良好な熱間延性を示している。

さらに 1050°C 以下になるとB含有量の少ないものでは、著しく絞り値が低下し、大きなductility dipが認められる。しかしB含有量が増加するにつれ、絞り値が次第に大きくなり、わずか0.0040%含有するだけで、70%以上の絞り値が得られ、著しい絞り値の向上が見られる。これはステンレス鋼などの結果に見られるより^{13)~15)}、大きな効果である。特に高Ni-Crステンレス鋼などでは、Bを添加してもductility dipにおける絞り値が40~50%までしか増加していない。すなわちBはFe-Ni合金の熱間加工性向上に対し、大きな効果を有している。しかしB量を増加させると、Fig. 2に示すように、ステンレス鋼などでも見られたように、ゼロ延性温度が低下する。B無添加材ではゼロ延性温度が 1390°C であるが、0.0152%添加材では 1290°C となり約 100°C 低下している。したがって36Ni合金においては、Bはゼロ延性温度を低下させるが、微量であっても高温における熱間延性をいちじるしく向上させるため、実用的な熱間加工温度範囲は広がる。したがって熱間加工性改善の観点から、Bの添加量は0.003~0.01%が適正と考えられる。

3.2 組織

950°C で熱間加工試験を行ったときの引張破断部の近傍の断面の光学顕微鏡組織をFig. 3に示す。

B無添加材では、粒界が口を開いている箇所が多く認められ、粒界破断しているのに対し、B添加量が多くなるにつれ、口を開いている粒界の数が減少するとともに、塑性変形した結晶粒が多くなっている。B添加による熱間延性向上はこのような破壊形態の変化とよく対応している。さらにこれらの試験片破面の走査電顕による組織を見ると、B無添加の場合には、柱状晶粒界で破断している箇所が多く、ごく一部にデンプル状の延性的破面が散見された。

これに対し、Bを添加した場合には一部に柱状晶粒界で破断している箇所が散見されるが、デンプル模様の破面が

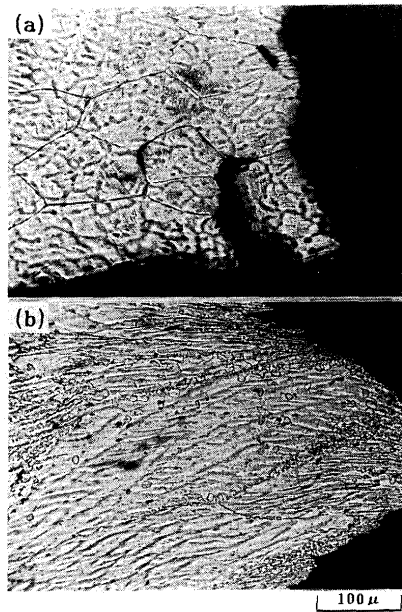


Fig. 3. Optical microstructures of Fe-36%Ni alloys after tensile tested at 950°C.
(a)B : 0.0000% (b)B : 0.0040%

多く認められた。このように熱間加工試験による引張破断は結晶粒界で起きることが支配的であるが、その結晶粒界が鑄造組織のいかなる部分に形成されるかを調べた。光学顕微鏡組織観察を行うと、結晶粒界はやや黒くエッチングされる樹間部および白くエッチングされている幹部のこれら两部分とは全く無関係に、これらを横切って形成されている。すなわち、結晶粒界は、凝固時のマイクロ偏析とは関係なく、凝固後の粒界移動により形成されたものと考えられる。B無添加材とB添加材では、マイクロ組織に大きな差異は無かった。

またBは高温で拡散し易い元素であるため、高温加熱により、表面偏析し易い元素であることが知られている¹⁰⁾。さらに酸素との親和力が強いことを考え合わせると、B添加により高温酸化が抑制されることが予測される。

そこで1250°C 1分保持・冷却を行ったときの表面酸化状況をFig. 4に示す。Bが0.0040%と少ないときには、加熱による粒界酸化は無添加の場合とそれほど差は認められないが、0.0118%になると、表層の酸化物金属混合層の厚さは、B無添加材と変わらないが、粒界酸化が抑制されているのがわかる。

これらに引張強さの約60%の軽度の負荷(40N/mm²を10秒間)を付与するとFig. 4に示すよう、B無添加材では表層に多くのマイクロクラックが認められるのに対し、B添加材ではほとんど認められない。これらのことから、表面近傍の粒界酸化状況が高温延性に影響することが考えられる。そこでB無添加材および0.0026%添加材について、大気中とArガス中で熱間加工試験を実施した。それらの結果をFig. 5に示す。Arガス中では大気中へ比べ、B無添加材およびB添

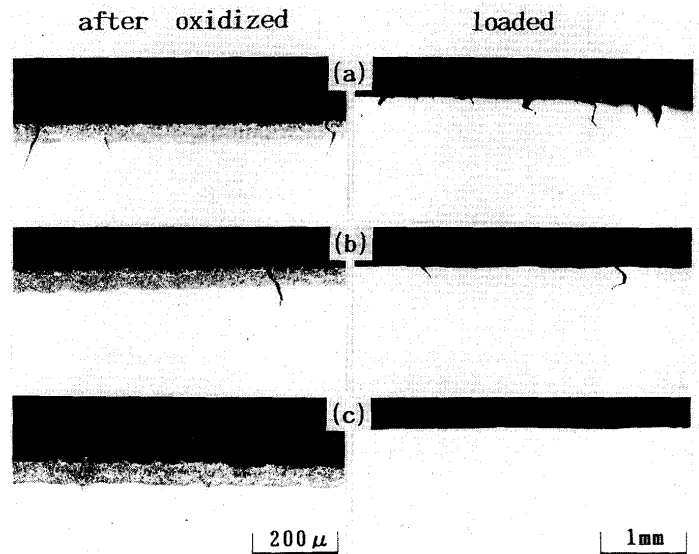


Fig. 4. Optical microstructure of Fe-36%Ni alloys after oxidized in air under no load or loading at 40N/m² for 10sec at 950°C.

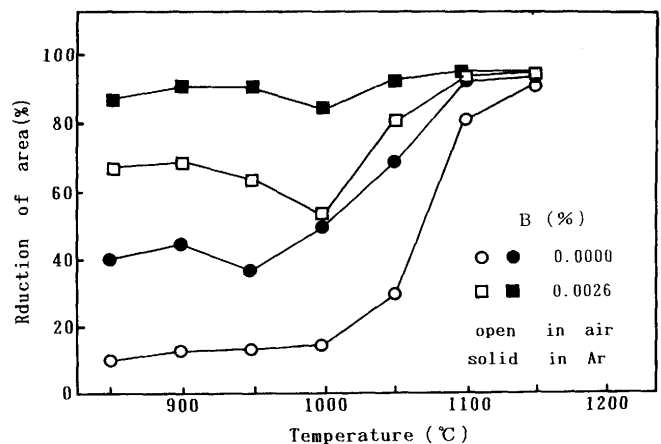


Fig. 5. Effect of atmosphere on the hot ductility of Fe-36%Ni alloys.

添加材ともに850~1050°Cで、20~30%程度絞り値が増加しており、粒界酸化が高温延性に大きく影響していることがわかる。

これらのことより、B添加による熱間延性の向上としては、B添加による表層近傍の粒界酸化の軽減が一つの要因をなしていることがわかる。すなわち、酸素の表層から内部への粒界拡散に対して、Bは粒界を通して表層に向けて拡散し、酸素を捕ばくすることにより、酸素の粒界拡散を阻止し、粒界脆化を防止しているものと考えられる。

3・3 結晶粒界における偏析

B添加による熱間延性の改善の機構としては、Bの粒界偏析によるSの悪影響の軽減が考えられる。そこで粒界にBが偏析しているかどうかを調べるためマイクロビッカース硬さ計を用い、1250°C 1分→950°C 1分保持後急冷した試料の粒界、粒内の硬さをそれぞれ20点測定した。それらの結果

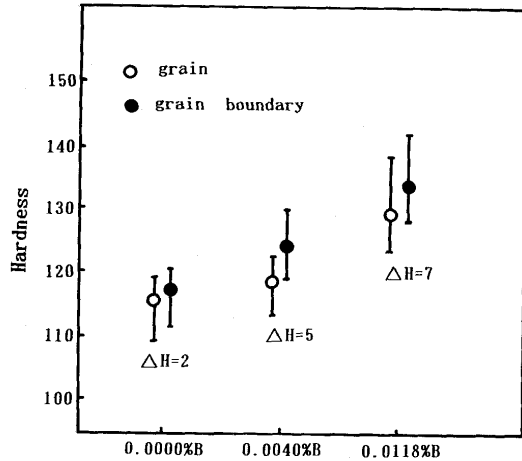


Fig. 6. Hardness at grain boundary and grain interior of Fe-36%Ni alloys.

をFig. 6 に示す。Bが少ない場合には、粒界と粒内の硬さの差は小さいが、B添加量が増すにつれ、粒界、粒内ともにその硬さは上昇し、さらに粒界と粒内の硬さの差も増加している。このことよりB添加量の多いものでは、Bが粒界に偏析しているものと考えられる。

またB量0.0118%のものでは、B無添加材および0.0040%のものにくらべ粒界、粒内ともにその硬さのバラツキが大きくなっている。これはBが溶解度をこえ、析出が起こったためと考えられる。

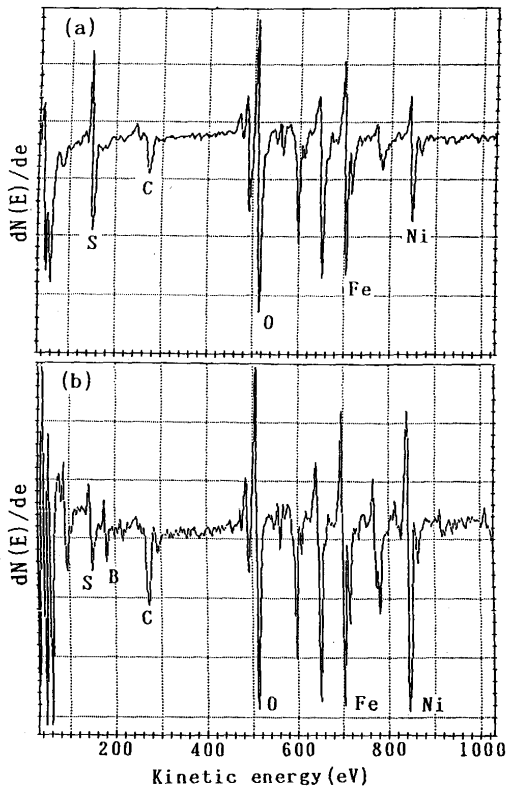


Fig. 7. Auger spectra of grain boundary fractured surface of Fe-36%Ni alloys.
(a) B: 0.0000% (b) B: 0.0026%

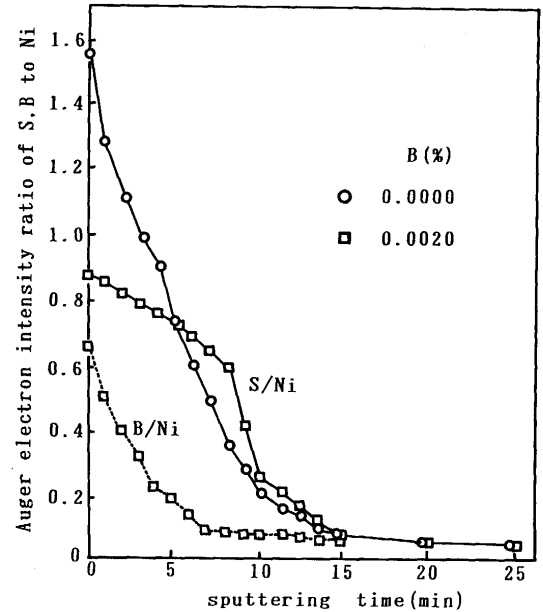


Fig. 8. Sulfur and Boron contents profile from crack surface to transgranular of Fe-36%Ni alloys.

さらに粒界偏析を調べるため、粒界破面のオージェ分析を行った。

それらの結果をFig. 7 に示す。B無添加材、B添加材ともに0のピークが認められる。Sについては、B無添加材では強く認められており、B添加材では比較的弱いピークが認められるとともに、Bのピークが認められる。次いで、これらの粒界破面を深さ方向にスパッターし、オージェ分析を行った結果をNiピークに対するS, Bのピーク高さの比で整理してみると、Fig. 8のごとくなる。B無添加材、B添加材ともにS/Niは内部より粒界破面に近づくと、大きくなり、粒界破面でもっとも大きくなっている。またB添加材でもS/Niは粒界破面い近づくと次第に大きくなっているが、B無添加材に比べ、この最大値は低く、B無添加材の約1/2程度となっている。このことにより、B添加材では、B無添加材に比べ粒界のSが少ないことがわかる。またB/Niも粒界破面に近づくと大きくなり、Bが粒界に濃化していることがわかる。

以上のことから、36Ni合金のB添加による熱間延性の改善は、Bが粒界に偏析し、熱間延性に有害なSの粒界偏析を抑制することによるものであると考えられる。

4. 考察

4.1 粒界偏析とBおよびSの拡散

36Ni合金にBを添加することにより、高温での粒界破断が少なくなり、950~1100°Cにおける熱間延性が改善された。その原因としては、引張試験の破面のオージェ分析の結果から、Bの添加により、粒界にBが優先的に偏析することにより、Sの粒界偏析が少なくなり、粒界結合力の低下を防い

でいることが推察された。このB添加による粒界のSの減少については、Bがオーステナイト中のSの固溶度を増大させたり、あるいは、Sの拡散速度を抑制することによるとは考え難い。この粒界偏析は主として1250°C以上の高温で固溶していたSやBが900~1050°Cの冷却中に、粒界へ拡散することにより生ずるものと考えられる。

そこで、まずオーステナイト中のSとBの溶解度について検討してみる。

熱間加工性にもっとも関与するSの析出物はMnSと考えられ、このMnSのオーステナイト鉄中の溶解度積について、Turkdoganらは¹⁷⁾、 $\log K_s = -9020/T + 2.929$ を与えている。36Ni合金にこれを適用し、 $Mn \approx 0.5\%$ として1250°Cおよび950°CにおけるSの溶解度を求めると、それぞれ約0.0020%および0.00007%となり、1250°Cで固溶していたSのほとんどが固溶度の低下とともに粒界偏析や粒界析出を起こすこととなる。

またBについてはBのオーステナイト鉄およびフェライト鉄中の溶解度に関する報告¹⁸⁾¹⁹⁾によれば、1150°Cでは0.01%以上、950°Cで0.0003~0.0004%のBを固溶することが示されている。

したがって、これらオーステナイト中のSおよびBの固溶度は1250°Cから950°Cで大きく変化しており、いずれも高温からの冷却中に固溶度の大きな低下とともに粒界偏析や粒界析出が起こることが理解される。

しかし36Ni合金にBを添加することにより、Bの粒界偏析が優先し、Sの粒界偏析が抑制されていることからS、Bの拡散速度の差により粒界の濃度に差が生じることは容易に推察できる。オーステナイト中におけるBおよびSの拡散の振動数項および活性化エネルギーで次のように与えられている²⁰⁾。

Do (m ² /S)	Q (KJ/mol)
B 26×10 ⁻⁷	95
S 75×10 ⁻⁴	236

これより拡散係数を計算すると、900~1000°CではBの拡散係数はSのそれより2桁から3桁程度も大きいことがわかる。粒界からLの距離にあるB原子およびS原子が時間tをかけ粒界に集まるとすると $L = (2Dt)^{1/2}$ で与えられることより、BはSよりも粒界から1桁以上も遠い距離から拡散しても、同時に粒界に到達することができ、拡散速度は1桁以上も大きいことが予測される。実際に上記拡散係数を用いて1250°Cから引張試験温度(例えば1000°C)に1分保持の間に、BおよびSが拡散できる平均距離Lを計算してみると、Bは粒界から55μm、Sは4μm離れたところから拡散し、粒界に到達したことになる。

山本らは²¹⁾、20Cr-25Ni-4.5Mo鋼を1250°Cから冷却し1100°C 1秒保持の合計約4秒間にBが粒界に偏析したことを報告している。上記拡散係数を用いて計算すると、この4秒間に拡散できる平均距離は約14μmとなり固溶限をこえた

Bの粒界析出が著しく速いことが理解される。

このようにB添加材の粒界におけるB、Sの濃度差は、固溶限をこえたB、Sのオーステナイト中の拡散速度の差によるところが大きいと考えられる。

4・2 粒界の結合力和Bの効果

一方B添加による延性の改善機構としては、先のBが自ら粒界に偏析し、有害な微量不純物が減少するといった考え方は異なり、(イ)Bを添加することにより粒界近傍での変形様式が変化する、(ロ)Bが偏析して粒界の結合力を上昇させる等の考え方もある。

Schulson²²⁾はNi₃AlにBを添加させた場合、Bの粒界偏析により、すべり変形が粒界を通過するときの局所的な応力を低下させ、延性を改善するとして、粒界近傍での変形様式が変化することを示している。

粒界の結合力和については、Seah²³⁾は不純物原子間結合力が昇華熱に比例すると近似して、昇華熱が小さい不純物ほど表面張力を低下させ、粒界脆化を助長するとしている。さらに各種の元素の効果を検討し、Bについては粒界の結合力を大きく高める元素と位置づけている。Messmer²⁴⁾は、C、P、S、Bの不純物元素の粒界結合力和に対する効果を電子論的に解析しており、粒界に偏析したS原子は、粒界を形成しているFe原子のFe-Feの金属結合から電子を取り込み、粒界の結合力を低下させるとしている。これに対しBはFe原子から電子を取り込むことはなく、むしろFe原子と共有結合を形成し、粒界での結合力を増すことを示している。

またBorison²⁵⁾は粒界エネルギー γ_b を体拡散係数 D_v 、および粒界拡散係数 D_b と関係づけ

$$\gamma_b = (kT/\alpha a^2)(\ln D_b/\lambda^2 D_v - \ell nm)$$

を与えている。ここで α は拡散の機構による定数、 a は平均原子間距離、 λ は原子振動数に関する定数、 m は原子層の数である。ここでオーステナイト鉄の体拡散および粒界拡散に関する定数および、活性化エネルギーを用いて²⁶⁾²⁷⁾、池田ら²⁸⁾が行ったのと同様に、950°Cにおける、それぞれの粒界エネルギーを計算すると(ただしオーステナイト鉄の体拡散係数はBの添加によってそれと変わらないと仮定する)、オーステナイト鉄の γ_b 約710ergはB添加により約405ergへと大きく低下している。破壊に要するエネルギー γ' は $\gamma' = \gamma_s - 0.5\gamma_b$ で与えられることより、B添加により表面エネルギー γ_s が変わらないとすれば、B添加による γ_b の低下は、そのまま γ' を増加させ、破壊に必要なエネルギーを大きくする。

Bによる表面エネルギーの低下の程度は不明であるが、CやNよりも表面偏析しやすいが、S、Pなどよりも表面偏析しにくいことから、比較的小さいものと考えたとB添加により γ' は増加することとなる。

以上のように、いずれの考え方も、B添加により粒界結合力を高め、破壊に要するエネルギーが大きくなることを示しており、B添加が熱間加工向上に寄与するものであること

が理解される。先のBの拡散速度の速いことを勘案するとBの熱間加工性改善の機構としては、Bが高温からの冷却中にSよりも早く粒界に偏析し、Sの粒界偏析を抑制するだけでなく、粒界に偏析することにより、粒界結合力を高めることが付加されているものと考えられる。さらにBは酸素の粒界拡散を阻止し、粒界脆化を防止していることも、大きな改善機構となっている。

5. 結言

36Ni合金の熱間加工性に及ぼす酸化およびBの影響について高温引張試験および組織破面解析を行い、以下の結論を得た。

1) 熱間加工性に対し、粒界酸化の影響は大きく、粒界酸化により熱間加工性は低下するが、Bの添加は、この粒界酸化を抑制する効果がある。

2) 熱間加工性に及ぼすBの影響はきわめて大きく、わずか0.0040%の添加で大幅な絞り値の向上が見られる。一方ゼロ延性温度は約40°C程度低下するが、実用的な熱間加工温度範囲は広がる。

3) B添加材では、Bが自ら粒界に偏析しSの偏析を抑制することにより、B無添加材に比べ、粒界でのSが少なくなっている。

4) B添加による熱間加工性改善機構としては、粒界酸化の抑制、Sの粒界偏析の減少およびこれに加えて粒界結合力の向上が考えられる。

文 献

- 1) C.M.Sellers and W.J.McG.Tegart: Intern. Met. Review, **17** (1972), p.1
- 2) R.T.Holt and W.Wallace: Intern. Met. Review, **21** (1976), p.1
- 3) A.Preece, J.Nutting and A.Harthey: J.Iron Steel Inst., **164** (1950), p.37
- 4) H.G.Suzuki, S.Nishida and S.Yamaguchi: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22** (1982), p.48
- 5) D.J.Allen and D.A.Wolstenholm: Met. Technol., **9** (1982), p.226
- 6) N.P.Melod and J.Nutting: Met. Technol., **9** (1982), p.399
- 7) T.J.Baker and R.Johnson: J.Iron Steel Inst., **211** (1973), p.783
- 8) D.A.Kraci and S.Floreen: Trans. AIME, **230** (1964), p.833
- 9) P.J.Parrry, P.J.Bridges and B.Taylor: J.Inst. Met., **97** (1969), p.373
- 10) S.Yamaguchi: Met. Technol., **6** (1979), p.170
- 11) J.M.Walsh and N.P.Anderson: Superalloy Metallurgy and Manufacture, AIME. N. Y., (1976), p.127
- 12) 速水哲博, 山口重祐, 小林 尚, 松宮 徹: 鉄と鋼, **60** (1974), S649
- 13) S.R.Keown: Scand. J. Metall., **2** (1973), p.59
- 14) R.Nemoto, M.Tsuda, K.Osada and K.Osozawa: Stainless Steel '84, The Metals Society, (1985), p.149
- 15) 山本定弘, 小林泰男: 鉄と鋼, **78** (1992), p.1609
- 16) 橋本 哲: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1992
- 17) E.T.Turkdogan, S.Ignatowiz and J.Pearson: J.Iron Steel Inst., **180** (1955), p.349
- 18) A.Brown, J.D.Garmish and R.W.Honeycombe: Metal Sci., **8** (1974), p.317
- 19) T.B.Cameron and J.E.Morrall: Metall. Trans., **17A** (1986), p.1481
- 20) 金属学会データブック (金属学会編), p.25
- 21) 山本定弘, 小林泰男: 鉄と鋼, **78** (1992), p.1609
- 22) E.M.Schulson, T.P.Weihls, I.Baker, H.J.Frost and J.A.Horton: Acta Metall., **34** (1986), p.1395
- 23) M.P.Seah: Acta Metall., **28** (1980), p.955
- 24) R.P.Messmer and C.L.Briant: Acta Metall., **30** (1982), p.457
- 25) V.T.Borisov, V.M.Golikov and G.V.Scherbedinskiy: Phys. Met., **17** (1964), p.80
- 26) 鉄鋼便覧1, p.349, p.357
- 27) Prog. in Materials Sci, **16** (1972), p.77 (Pergamon Press)
- 28) 池田 叔, 吉田 毅, 長谷川宗司: 日本ステンレス技報, **26** (1991), p.33